Justificació d'urgència de l'equació de Boltzman

Josep Planelles

February 6, 2015

1 No degeneració

De vegades hom ha de tirar ma de l'equació,

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j}\, e^{-\Delta E/kT} \tag{1}$$

sense que els estudiants tinguen cap coneixement de mecànica estadística o teoria cinètica de gasos. En l'esmentada equació N_i és el nombre de partícules en el nivell i, g_i la degeneració d'aquest nivell, T la temperatura absoluta, k una constant (de Boltzman) i ΔE la diferencia energètica entre els dos nivells considerats. El següent raonament simple dóna plausibilitat a l'esmentada equació.

Considerem un sistema de dos nivells energètics sense degeneració separats energèticament per una alçada ΔE. Anomenem N_1 al nombre de partícules en le nivell inferior i N_2 al que hi ha al nivell superior.

Partirem d'aquestes tres premisses raonables:

1. Si $T = 0K$ el sistema no té energia i, per tant, totes les partícules estarien en el primer nivell (és a dir $N_1 = N$, $N_2 = 0$).
2. Si $\Delta E = 0$ hi hauran tantes partícules en un nivell com en l'altre $N_1 = N_2$.
3. La ratio N_2/N_1 creix si T creix i/o ΔE decreix.

Fixem-nos en el logaritme $\ln \frac{N_2}{N_1}$. Si $T = 0K$ aleshores $N_2 = 0$, i per tant $\ln \frac{N_2}{N_1} = -\infty$. Tanmateix, si $\Delta E = 0$ aleshores $N_1 = N_2$ i per tant $\ln \frac{N_2}{N_1} = 0$.

Les tendències i límits esmentats els podem condensar en la fórmula:

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = -\beta \frac{\Delta E}{T} \tag{2}$$

on β és una constant de proporcionalitat.

2 Degeneració dels nivells d'energia

Considerem ara el cas que els estats presenten degeneracions g_1 i g_2, respectivament. Fixem-nos en un estat inferior i de població $N_1^{(i)} = N_1/g_1$ i un estat superior j de població $N_2^{(j)} = N_2/g_2$. El mateix raonament anterior referit a aquest dos estats ens condueix a:

$$\ln \frac{N_2^{(j)}}{N_1^{(i)}} = -\beta' \frac{\Delta E}{T} \tag{3}$$

on, en principi, hem considerat que la constant de proporcionalitat pot ser diferent (o no) a la del cas anterior. Aleshores,

$$\ln \frac{N_2/g_2}{N_1/g_1} = -\beta' \frac{\Delta E}{T} \quad \rightarrow \quad \ln \frac{N_2}{N_1} = -\ \beta' \frac{\Delta E}{T} \ln \frac{g2}{g_1} = -\frac{\Delta E}{kT} \ln \frac{g2}{g_1} \tag{4}$$

on anomenem constant de Bolzman k a $1/\beta'$. Si eliminem logaritmes trobem finalment:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1}\, e^{-\frac{\Delta E}{kT}}. \tag{5}$$